レテキタガ今回花ノアル標本ヲ見ル事ガ出來タノデ注意シテ見ルト花ノ構造ガ全ク異ナリ我國ニハ初メテノ Sycopsis ト云フ屬デアル事ガ判ツタ。本屬ガ雌雄異株ノ灌木又ハ喬木デ花序ハ短カイ穗狀花序ヲナシ、花ハ花瓣ヲ缺キ、蕚ハ壺狀ヲナシ、此ノ壺狀ノ蕚筒ガ褐毛ヲ密布スル果實ノ下部ニ最後迄殘存スルノガ特徵トナツテ居ル。葉 樣子及花序ノ短イ事ハいすのき類ヨリモ ながばまんさく (*Eustigma*) ノ類ニ近イ。シカシ雌雄異樣ナル事。花瓣ヲ缺グ事デ容易ニ區別出來ル。*Sycopsis* ノ屬ハ支那西南部及かしあ地方ニ7種知ラレ、ソノ中6種迄ハ支那ニ產スル。ソノ中デ臺灣產ニ最モ近イノハ湖北省西部ニ普通ナ *T. sinensis* OLIVER デアルガ、本種トハ葉ノ幅ガ稍狹ク先端ガ細長ク光ル事、蕚ノ裂片ハ 4〜5 倍モ短イノデ直ニ區別出來ル。又支那產ハ小喬木デアルガ臺灣產ハ直徑 1 m ニモ達スル大喬木デ本屬中最モ大木トナルモノデアラウ。未ダ雄花ヲ見ナイガ雄蕊ハ 8 本位デナイカト考ヘテ居ル。

45) たいわんつたうるし 本種ハ我國デハ一般ニ *Rhus intermedia* HAYATA ナル學名ガ使用サレテキルガ一年前ニ發表セラレタ支那產ト同一物デアル。支那產デハ湖北省西部及四川省ノ西部等ニ知ラレテ居ル。

Mikrochemischer Nachweis der Flechtenstoffe.

VI. Mitteilung.

Von Y. ASAHINA

朝比奈泰彥： 地衣成分ノ顯微化學的證明法（其六）

Spezieller Teil.

III. Nachweis der Flechtenstoffe, die durch Chlorkalk nicht gerötet werden (Fortsetzung).[1]

Y. ASAHINA und M. MITUNO.

13. Sekikasäure ($C_{22}H_{26}O_8$)

Dieses Depsid[2] wurde bisher nur in einigen *Ramalina*-Arten aufgefunden.

---

[1] Diese Zeitschr. **14**, 39 (1938). [2] Berichte d. deutsch. Chem. Gesell., **66**, 30 (1933).

Es ist in meisten Lösungsmitteln leicht löslich und die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett. Wird eine Probe der Sekikasäure im Probierröhrchen oder auf dem Objektträger zum Schmelzen erhitzt, die Schmelze mit Alkohol befeuchtet und dann mit Chlorkalk versetzt, so wird die Lösung ultramarinblau gefärbt. Benutzt man dabei statt Chlorkalk gepulvertes Barythydrat, so erhält man eine grünlichblaue Färbung.

Löst man eine kleine Probe der reinen Säure zwischen Deckglas und Objektträger unter Zusatz von der G.E.-Lösung um, so erhält man neben gebüschelten Nadeln farblose, schief abgestutzte, vierkantige, derbe Prismen (Fig. 60 a; Pl. IV, Fig. 1). Als dünne Tafeln ausgebildet, erscheinen die Krystalle in Form von Parallelogramme mit einem Spitzen Winkel (ca 52°) und schiefer Auslöschung ($\varphi = 29°$ in Bezug auf longitudinale Richtung) (Fig. 60 b).

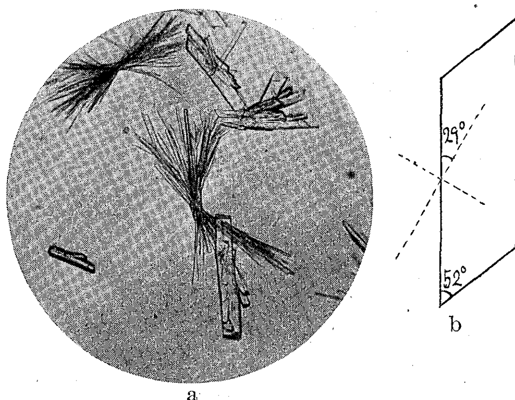


Fig. 60. a Sekikasäure-Krystalle aus der F.E.-Lösung.
b. Dieselbe ausgebildet in dünnen Tafeln.

Wird die Säure unter dem Deckglas mit G.A.W.-Lösung erhitzt, so bildet sie zunächst Öltropfen, welche nach längerem Stehen derbe, vierkantige Prismen bilden.

Beim Versetzen unter dem Deckgals mit 50%iger Kaliumcarbonatlösung bildet die Säure zunächst ein öliges Salz, das nach einiger Zeit zu einer sternkorallenförmige Krystallaggregate erstarrt (Fig. 61). Verdünntere Alkalicarbonatlösung, Alkalilauge, sowie Barytlösung bilden mit ihr keine gut ausgebildete Salze.

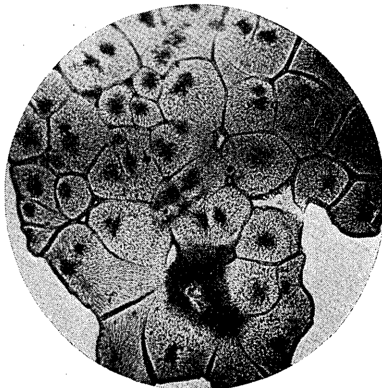


Fig. 61. Sternkorallenförmige Aggregate des sekikasauren Natriums.

Auf Zusatz von Glycerin-Alkohol-Ben-

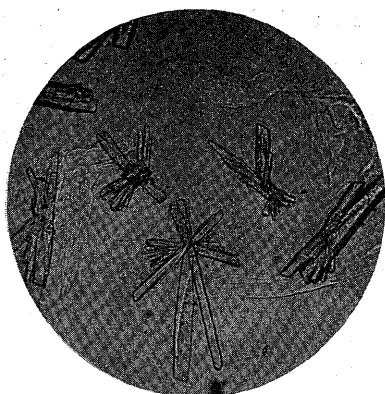
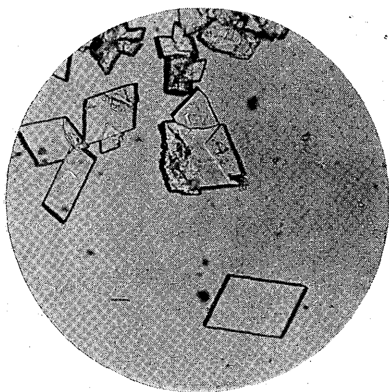


Fig. 62. Benzidinsalz der Sekikasäure.



zidin-Lösung (5 : 5 : 0.2) bildet die reine Sekikasäure erst nach längerem Stehen lange Prismen (Fig. 62).

Mit G.W. Py.-Lösung bildet die Säure rhombenförmige Tafeln mit einem spitzen Winkel ca 71.5° und schiefer Auslöschung ($\varphi = 37°$), deren Bildung durch gelindes Erwärmen etwas beschleunigt wird (Fig. 63). Durch G. A. Q.-Lösung wird keine brauchbare Krystallbildung erzielt.

Mit Glycerin-Alkohol-Anilin-Lösung (1 : 1 : 1) bildet die reine Säure derbe, sechsseitige Tafel (Fig. 64). Aus der Rohsäure, die man etwa durch Extraktion des Thallus auf dem Objektträger erhält, lässt sich das Anilinsalz schwer darstellen.

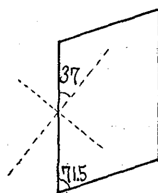


Fig. 63. Pyridinsalz der Sekikasäure.

Sehr charakteristisch ist aber das ortho-Toluidinsalz der Sekikasäure, welches sich auch aus der Rohsäure leicht bildet. Man erwärmt nämlich eine Probe der Sekikasäure unter dem Deckglas mit G. A. o.-T.-Lösung über Mikroflamme nur kurze Zeit und lässt erkalten, wobei sich farblose rhomboëdrische Prismen ausscheiden (Fig. 65).

Versuchsbeispiel: Man extrahiert einige Thallus-stücke von *Ramalina calicaris*, *R. geniculata*, oder von *R. farinacea* var. *nervulosa* aus Japan auf dem Objektträger mit Aceton. Das so erhaltene, eingetrocknete Extrakt bildet in der Regel eine firnisartige Substanz, die man nach scharfem Trocknen mit Messer auskratzt, möglichst dicht zusammenlegt und mit dem geeigneten Reagenz versetzt. Am besten eignet sich hierzu ortho-Toluidin-Lösung, wobei

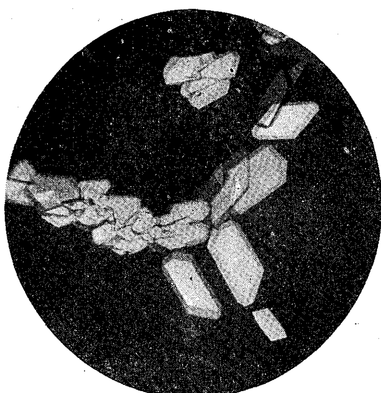


Fig. 64. Anilinsalz der Sekikasäure.

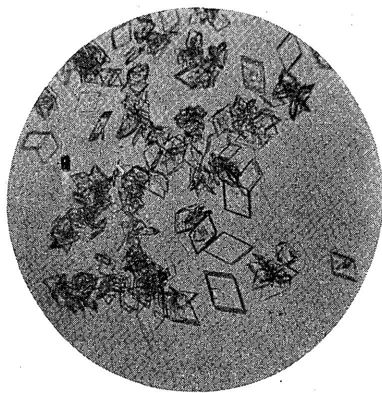


Fig. 65. Ortho-Toluidin salz der Sekikasäure.

man im Gegensatz zur reinen Sekikasäure meistens lang gestreckte viereckige Säulen erhält, die sich scharf von den sechsseitigen, tafelförmigen ortho-Toluidinsalz der Homosekikasäure unterscheiden lässen. In keinen Exemplaren von europäischer *Ramalina calicaris,* die uns zur Verfugung gestellt worden sind, konnten wir Sekikasäure nachweisen.

14. **Ramalinolsäure** ($C_{23}H_{28}O_8$).

Die Ramalinolsäure[3] wurde bisher nur in Begleitung der Sekikasäure in einigen *Ramalina*-Arten aufgefunden. Ihre alkoholische Lösung färbt sich durch Alkali-Zusatz intensiv purpurrot. Mit wässeriger Alkalilauge tritt die Purpurfärbung erst beim Eintrocknen deutlich ein. Erhitzt man eine kleine Probe der Säure zum schmelzen, löst die Schmelze in wenig Alkohol und versetzt mit etwas Chlorkalk, so bemerkt man eine rotviolette Färbung.

Löst man eine kleine Probe reiner Ramalinolsäure zwischen Deckglas und Objektträger aus der G. E -Lösung um, so erhält man sternförmig gruppierte, zugespitzte Tafeln (Fig. 66; Pl. IV, Fig. 2).

Nach unserer gebräuchlichen Methode lassen sich keine brauchbare Salze der organischen Basen darstellen. Dagegen bildet die Ramalinolsäure mit kalter Natriumcarbonatlösung (10%) sternförmig gruppiert, feine Nadeln (Fig 67). Auch in Gegenwart der Sekikasäure wird die Natriumsalzbildung

[3] Berichte d. deutsch. chem. gesell., **69**, 450 (1936).

nicht gestört, indem die Sekikasäure durch 10% ige Sodalösung Öltropfen bildet, welche unter Polarisationsmikroskop unsichtbar sind.

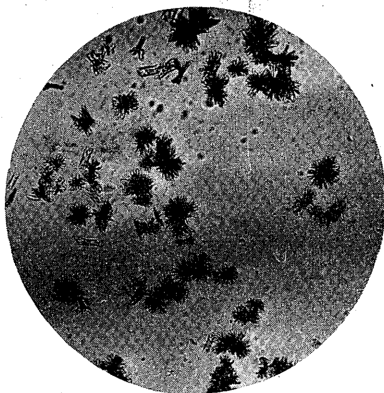


Fig. 66. Ramalinolsäure-Krystalle aus der G.E.-Lösung.

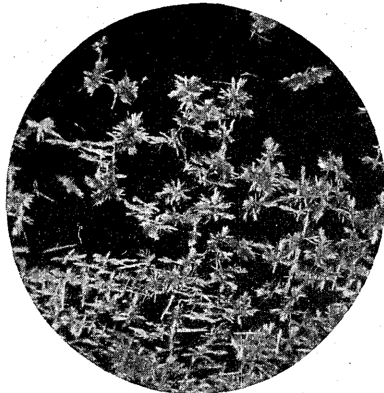


Fig. 67. Natriumsalz der Ramalinolsäure.

Versuchsbeispiel; Wegen des geringen Gehalts an Ramalinolsäure in den Flechten ist es nicht leicht, mikrochemisch scharf zu nachweisen. *Ramalina calicaris, R. geniculata, R. farinacea* v. *nervulosa* aus Japan, die alle sekikasäurehaltig sind, geben alkoholische Auszüge, die sich mit Alkalilauge purpurrot färben. Die tropische Flechte *Ramalina usneoides,* welche neben Sekikasäure etwas mehr Ramalinolsäure enthält, giebt ein Aceton-Extrakt, mit dem man die Natriumsalzbildung feststellen kann.

15. **Boninsäure** ($C_{25}H_{32}O_8$)

Dieses Depsid[4] wurde nur in *Ramalina boninensis* Y. ASAHINA[5] aufgefunden. Es ist in meisten Lösungsmitteln leicht löslich und die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rotviolett. Wird eine Spur der Säure zum Schmelzen erhitzt und in einem Tropfen Alkohol gelöst, so färbt sich die Lösung auf Zusatz von Chlorkalk blau.

Krystallisiert man die Boninsäure unter dem Deckglas aus der G.E.-Lösuug um, so erhält man dünne Tafeln, die meistens sehr charakteristische ellipsenförmige Blättchen mit stumpfwinklig (125.5°) zugespitzten Scheitern und fast hexagonale Blättchen bilden (Pl. IV, Fig. 3,4). Dazwischen kommen manchmal

[4] Ber. d. deutsch. chem. Gesell.. **70**, 1815 (1937). [5] vergl. folgende Aufsatz.

regelmässige, rhombische, dünne Tafeln vor, die wir als Grundform ansehen (Fig. 68 a). Sie besitzen den stumpfen Winkel 125.5° und spitzen Winkel 54.5°. Wenn die grosse Diagonale des Rhombus durch bogig gekrümmten Seiten abgestutzt wird, so entstehen jenach der Lage der letzteren, ellipsenförmige oder fast hexagonale Blättchen (Fig. 68 b).

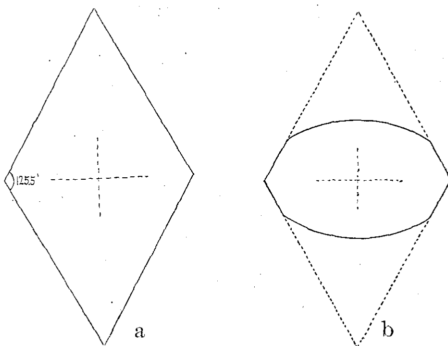


Fig. 68. Boninsäure-Krystalle. (Schematisiert)

Die Boninsäure bildet sowohl mit anorganischen als auch mit organischen Basen keine zum Charakterisieren brauchbare Salze.

16. **Homosekikasäure** ($C_{24}H_{30}O_8$)

Diese Säure[6] wurde, gelegentlich der Untersuchung der Boninsäure synthetisch dargestellt und dann in *Cladonia pityrea* aus Japan aufgefunden. In keiner von den zahlreichen *Ramalina*-Arten aus Japan liess sich bisher die Homosekikasäure nachgewiesen. Die physikalischen Eigenschaften der letzteren sind, wie zu erwarten, mit denen der Sekikasäure und der Boninsäure sehr ähnlich. Ganz besonders ist der Krystallhabitus, erhalten durch Umlösen aus der G.E.-Lösung, ist täuschend ähnlich dem der Sekikasäure (Pl. IV, Fig. 5). Auch giebt die Homosekikasäure beim Schmelzen ein Zersetzungsprodukt, dass sich in Alkohol mit Chlorkalk blau färbt.

Sehr charakteristisch für die Säure ist ihr ortho-Toluidinsalz. Setzt man nämlich zur kleinen Probe der Säure G. A. o-T.-Lösung hinzu und bedeckt mit einem Deckglas vorsichtig, so bemerkt man unter dem Mikroskop die allmählige Umwandlung der Säure in sechsseitigen, dünnen Blättchen, die sich endlich zu den derben, flachen, feldspathförmigen Prismen ausbilden. (Fig. 69; Pl. IV, Fig. 6). Von den übrigen Salzen ist das Anilinsalz erwähnenswert, welches in dünnen Parallelogrammen auftritt. Wegen der schweren Krystallisierbarkeit kommt es zum Identifizieren kaum in Betracht.

[6] Berichte d. deutsch. chem. gesell., **70**. 1815 u. 1821 (1937).

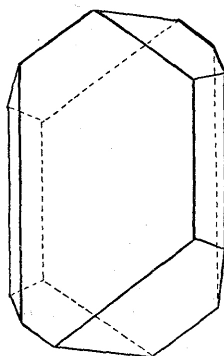


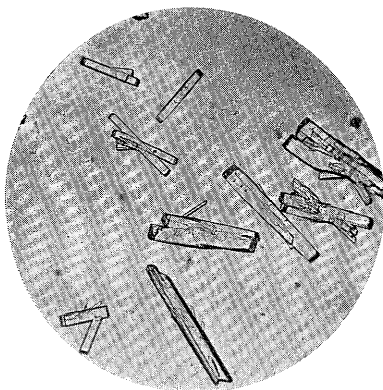
Fig. 69. Ortho-Toluidinsalz der Homosekikasäure.

Versuchsbeispiel: Man extrahiert ein Paar Podetien von *Cladonia pityrea* aus Japan auf dem Objektträger durch Zutropfen von Aceton. Das eingetrocknete Extrakt, welches in der Regel eine firnisartige Substanz bildet, wird mit Messer ausgekratzt, möglichst dicht zusammengelegt und mit einem unterseits mit einem Tropfen G. A. o.-T.-Lösung bestrichenen Deckglas sanft bedeckt, so dass die ganze Fläche des Deckglases sofort mit Ortho-Toluidinlösung benetzt wird. Beim Mikroskopieren nach einigen Minuten sieht man zahlreiche hexagonale Blättchen, sowie derbe, feldspathförmige Prismen. Bei der Prüfung nach derselben Methode erwiesen sich etwa 50 Exemplare von *Cl. pityrea* aus verschiedenen Gegenden Japan—von Hokkaido bis Formosa—bis auf wenige Ausnahme, alle als homosekikasäurehaltig.

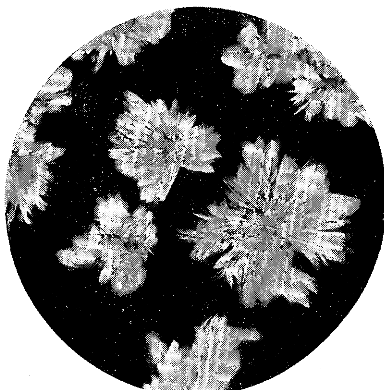
Seinerzeit hatte ZOPF aus 85 g von SANDSTEDE in Oldenburg gesammelte *Cl. pityrea* 1 g Fumarprotocetrarsäure aber „nichts von anderen Flechtensäuren" isoliert. Beim Prüfen an mehreren SANDSTEDEschen Exemplaren konnten wir seine Angabe nur bestätigen. Das ursprüngliche Exemplar von *Cl. subpityrea* SANDST. aus Philippinen haben wir noch nicht gesehen. Der eine von uns (A.) besitzt aber 3 von SANDSTEDE bestimmte *Cl. subpityrea* aus Japan, die eine schwache aber deutliche Paraphenylendiamin-Reaktion aufweisen und homosekikasäurehaltig sind. Ein Exemplar von *Cl. pityrea* aus Arimine (Prov. Ettyû) ist vollkommen PD—, in der zum erstenmal die Homosekikasäure entdeckt wurde. Stellt man also die Morphologie des Flechtenpilzes in den Vordergrund, so muss man *Cl. subpityrea* als eine Varietät oder Form von *Cl. pityrea* betrachten. Die Physiologie der *Cl. pityrea* von Europa, sowie von Japan ist aber nicht ganz dasselbe, was wohl auf die Spezifizität der Gonidien zurückzuführen ist. (Fortsetzung folgt.)

Erklarung der Tafel IV

1. Sekikasäure aus der G. E.-Lösung. 2. Ramalinolsäure aus der G. E.-Lösung. 3, 4. Boninsäure aus der G. E.-Lösung. 5. Homosekikasäure aus der G. E.-Lösung. 6. o.-Toluidinsalz der Homosekikasäure.



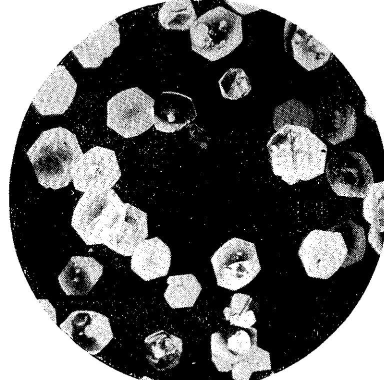
1



2



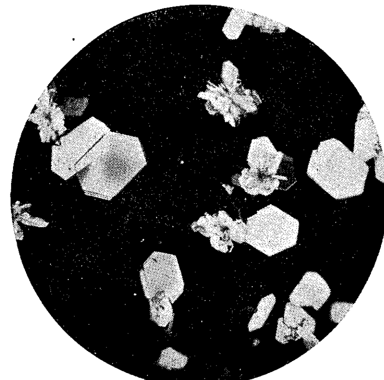
3



4



5



6

Y. ASAHINA: Mikrochemischer Nachweis der Flechtenstoffe (VI).
朝比奈泰彥: 地衣成分ノ顯微化學的證明法（其六）